

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-007770

(43)Date of publication of application : 10.01.1997

(51)Int.Cl.

H05B 33/28

(21)Application number : 07-151577

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.1995

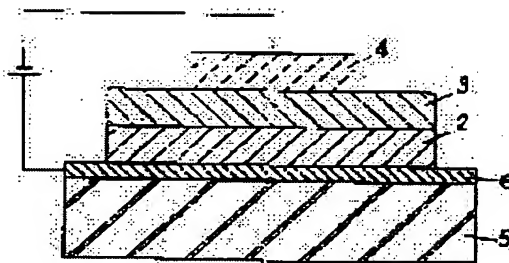
(72)Inventor : HARA SHINTARO
GYOTOKU AKIRA
IWANAGA HIDEAKI

(54) ORGANIC THIN FILM EL ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an organic thin film EL element with a long service life and an excellent durability, which reduces the generation of a support extensively, smooths the interface between a positive electrode and a hole carrier layer, reduces the emission starting threshold voltage, improves the emission brightness and the emission efficiency, and reduces the aging change.

CONSTITUTION: This organic thin film EL element comprises at least more than one of positive electrodes laminated on a transparent glass substrate 5 in order, a hole carrier layer 2 consisting on an organic compound layer, a luminous layer 3, and the like; and a negative electrode 4. The maximum value R_{max} of the surface roughness of the positive electrode 6 is made less than 50nm, or the average value R_a of the surface roughness of the positive electrode 6 is made less than 5nm, and/or the contact angle of the surface of the positive electrode 6 to the water is made less than 20°.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3497283

[Date of registration] 28.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-21288

[Date of requesting appeal against examiner's] 29.11.2001

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-7770

(43)公開日 平成9年(1997)1月10日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 5 B 33/28

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 5 B 33/28

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平7-151577

(22)出願日 平成7年(1995)6月19日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 原 愼太郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 行徳 明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 岩永 秀明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

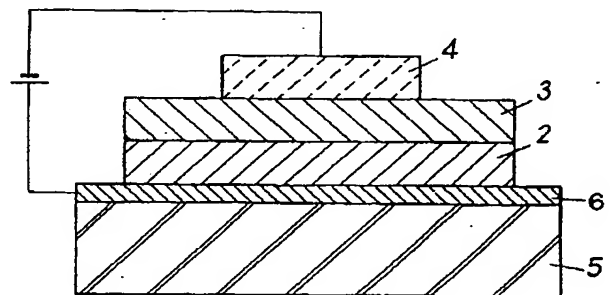
(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54)【発明の名称】 有機薄膜EL素子

(57)【要約】

【目的】 黒点の発生を大幅に減少させ、陽極と正孔輸送層の界面を平滑にし、発光開始閾値電圧の低下、発光輝度、発光効率の向上及び経時変化の少ない長寿命で耐久性に優れた有機薄膜EL素子を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の有機薄膜EL素子は、透明なガラス基板5上に順に積層された、少なくとも1以上の陽極6と、有機化合物層からなる正孔輸送層2と発光層3等と、陰極4と、を有する有機薄膜EL素子であって、陽極6の表面粗さの最大値R_{max}が50nm未満又は陽極6の表面粗さの平均値R_aが5nm未満で、及び/又は、陽極6の表面の水に対する接触角が20度未満である構成を有している。



- 2 正孔輸送層
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 ガラス基板
- 6 陽極

【特許請求の範囲】

【請求項1】透明な基板上に順に積層された、少なくとも1以上の陽極と、有機化合物からなる発光層と、陰極とを有する有機薄膜E L素子であって、前記陽極の表面粗さの最大値R_{max}が50nm未満、又は、前記陽極の表面粗さの平均値R_aが5nm未満であることを特徴とする有機薄膜E L素子。

【請求項2】透明な基板上に順に積層された、少なくとも1以上の陽極と、有機化合物からなる発光層と、陰極と、を有する有機薄膜E L素子であって、前記陽極の表面の水に対する接触角が20度未満であることを特徴とする有機薄膜E L素子。

【請求項3】透明な基板上に順に積層された、少なくとも1以上の陽極と、有機化合物からなる発光層と、陰極とを有する有機薄膜E L素子であって、前記陽極の表面粗さの最大値R_{max}が50nm未満又は前記陽極の表面粗さの平均値R_aが5nm未満で、かつ、前記陽極の表面の水に対する接触角が20度未満であることを特徴とする有機薄膜E L素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液晶ディスプレイのバックライト、表示、光通信の光源等に用いられる電界発光素子（エレクトロルミネッセンス、以下E Lと称す）である有機薄膜E L素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、固体、固体蛍光性物質の電界発光を利用した発光素子が広く利用されている。現在、無機系材料を発光体として用いた無機E L素子が実用化され、液晶ディスプレイのバックライトやフラットディスプレイ等へ応用されている。しかしながら、無機E L素子は発光させるために100～200Vの高電圧が必要とされることがや無機材料であるために色の三原色の1つである青色発光を行うことが困難であるために、カラー化等が難しい。

【0003】一方、有機系材料を用いた有機薄膜E L素子に関しても古くから研究が行われてきたが、無機系に比べて発光効率等の性能が著しく劣っていたため、本格的な実用化研究には至っていなかった。しかし、1987年にTangらにより提案された有機薄膜E L素子（C. W. Tang and S. A. Vanslyke: Appl. Lett., 51 (1987) 913）は、有機化合物層を正孔輸送層と発光層の2層に分けた積層構造とし、発光層に効率よく正孔と電子を輸送することにより、直流で作動し10V以下の低電圧で1000cd/m²以上の高輝度発光を実現した。以後、陽極／正孔輸送層／発光層／陰極からなる構成の有機薄膜E L素子の研究が盛んに行われている。有機薄膜E L素子は有機材料を発光層に用いているため、発光材料や層構造を変化させることにより、無機系では難しかった青色

発光を含む種々の発光波長を比較的簡単に得られる等の特徴を有し、各種発光デバイスやフルカラーディスプレイへの応用が期待されている。そのため、実用化に向けて、有機薄膜E L素子の高性能化や高効率化を図るために種々のアプローチが行われており、より正孔輸送能の高い正孔輸送層や量子効率の高い発光層など各層に求められる有機材料の物性を高めるための材料の開発が行われている。ここで、積層型の有機薄膜E L素子は注入型のE L素子であり、その動作原理は無機半導体における発光ダイオードやレーザーに対応する。そのため、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子を効率よく発光層に到達させ、再結合させることが素子の高効率化のために求められる。

【0004】以下に従来の有機薄膜E L素子について説明する。図6は従来の有機薄膜E L素子の断面模式図である。1は後述のガラス基板5にスパッタリング又はEB蒸着等により薄膜形成された透明電極よりなる陽極（陽極）、2は有機化合物から形成され陽極1から注入される正孔を輸送する正孔輸送層を有する正孔輸送層、3は可視領域に蛍光を有する成膜性が良い蛍光体である有機化合物から形成された発光層で、注入された正孔と電子の再結合が行われて発光する。4はMgAg、AlLi等の仕事関数の低い陰極（陰極）で、電子を発光層3に注入する。5は陽極1／正孔輸送層2／発光層3／陰極4を積層する透明な下地基板となるガラス基板である。正孔輸送層2から陰極4までは、一般的にガラス基板5上に抵抗加熱蒸着法やEB加熱蒸着法等の真空薄膜形成技術を用いて形成される。各層の膜厚は、正孔輸送層2及び発光層3が数十nm、陰極が100～300nm程度に形成される。

【0005】ここで、従来の有機薄膜E L素子の各層の代表的な材料としては、陽極1としては、組成がIn（インジウム）、Sn（チン）、O（オキサイド）からなる酸化錫をドーブした酸化インジウム（以下ITOと称す）、正孔輸送層2としては、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス（3-メチルフェニル）-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン（以下TPDと称す）、発光層3としては、トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（以下Alq₃と称す）、陰極4としては、MgとAgを10:1の比率で共蒸着したMgAg電極が用いられる。この材料の構成では、有機薄膜E L素子の発光色は緑色となる。その他の構成としては、正孔輸送層2のない有機化合物層が発光層3のみの構成や、陰極4と発光層3の間に電子輸送層を挿入する構成も見られる。

【0006】以上のように構成された従来の有機薄膜E L素子において、以下その動作原理について説明する。有機薄膜E L素子の駆動方法としては、陽極1と陰極4の間に直流もしくは交流の電界を印加することにより行われる。すなわち、印加電界により、陽極1から注入さ

3

れた正孔と陰極4から注入された電子が効率よく発光層3に到達する。このようにして、発光層3に注入された正孔と電子は発光層3内において、正孔と電子が再結合し、そのときの放出エネルギーにより発光する。発光効率を高めるためには、いかに効率よく正孔及び電子を発光層3に到達させるかが重要である。すわわち、有機薄膜E.L.素子の正孔と電子の移動については、正孔は陽極1から正孔輸送層2のエネルギー障壁を越えて移動し、さらに正孔輸送層2から発光層3のエネルギー障壁を越えて移動する。これに対して、電子の移動は、陰極4から発光層3のエネルギー障壁の差を超えて発光層3に注入される。効率良く再結合を起こすためには正孔と電子の移動時になるべくエネルギー障壁の少ない積層構成が望まれる。ここで、有機薄膜E.L.素子は面発光素子であり、陽極1と陰極4の間に挟まれた部分が全面発光する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記の従来の構成では、有機薄膜E.L.素子は、発光面内にダークスポットもしくは黒点と呼ばれる微小な未発光部分が存在する。黒点は素子作成時に既に存在し、素子を駆動又は大気中に保存していると成長し、最終的には素子全面を覆って素子が発光しなくなるという問題点を有していた。この黒点の原因としては、様々なことが考えられ、構成材料(陽極のITO、有機材料、陰極の金属材料)の諸特性に起因するものや、素子の作成時の諸条件、製造装置等に起因するものが複雑に絡み合っているため、どの要因がどれくらい寄与しているかを特定することは、極めて困難である。近年の研究に伴って、有機材料や陰極の改善や素子作成方法の最適化がなされ、黒点が解消されつつある。特に、陰極に用いられる金属材料の化学的な不安定や蒸着時の成膜性については当初から多くの研究がなされてきた。陰極材料としては、当初はMg/Agの合金が用いられていたが、Mgの化学的な不安定性や蒸着の難しさから、最近ではAl-Li系の合金を用いて、黒点の改善を行った例等が報告されている。他にも、蒸着条件の最適化等が行われてきた。しかしながら、これまで陽極についての検討があまり行われていず、陽極として現在、一般的に用いられているITOの諸特性と素子作成時に見られる黒点の関係についてはまだ多くの知見が得られていない状況である。しかしながら、特にITOについてはその洗浄方法や諸特性の制御が有機薄膜E.L.素子の特性や黒点の発生に大きく寄与することが判った。又、界面の状態はエネルギー障壁にも大きく影響し、陽極と正孔輸送層に関しては、その密着性の良し悪し等による空間電荷の移動の損失等により、正孔の注入効率が大きく低下して、発光開始閾値電圧が高くなったり、正孔輸送層の成膜性に起因した微小なピンホールの存在による電極のショートが生じて素子の破壊が生じるという問題点を有していた。

4

【0008】本発明は上記従来の問題点を解決するもので、黒点の発生を大幅に減少させ、陽極と正孔輸送層の界面を平滑にし、発光開始閾値電圧の低下、発光輝度、発光効率の向上及び経時変化の少ない長寿命で耐久性に優れた有機薄膜E.L.素子を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために本発明の請求項1に記載の有機薄膜E.L.素子は、透明な基板上に順に積層された、少なくとも1以上の陽極と、有機化合物からなる発光層と、陰極と、を有する有機薄膜E.L.素子であって、陽極の表面粗さの最大値R_{max}が50nm未満、又は、陽極の表面粗さの平均値R_aが5nm未満である構成を有している。

【0010】本発明の請求項2に記載の有機薄膜E.L.素子は、透明な基板上に順に積層された、少なくとも1以上の陽極と、有機化合物からなる発光層と、陰極と、を有する有機薄膜E.L.素子であって、陽極の表面の水に対する接触角が20度未満である構成を有している。

【0011】本発明の請求項3に記載の有機薄膜E.L.素子は、透明な基板上に順に積層された、少なくとも1以上の陽極と、有機化合物からなる発光層と、陰極と、を有する有機薄膜E.L.素子であって、陽極の表面粗さの最大値R_{max}が50nm未満又は陽極の表面粗さの平均値R_aが5nm未満で、かつ、陽極の表面の水に対する接触角が20度未満である構成を有している。

【0012】ここで、陽極の材料としては、スパッタリング法により形成されたITO、カーボン等の透過率の良い低抵抗の電極膜が用いられる。又、ガラス基板に形成した陽極の表面をアルコール、アセトン、トルエン等の有機溶剤や、中性もしくはアルカリ性の界面活性剤を含む洗剤による洗浄、純水によるリンス等の工程により洗浄し、更に、オゾンアッシング、プラズマアッシング等の処理による汚染除去洗浄を組み合わせた方法により、洗浄が行われる。

【0013】有機化合物層としては、正孔輸送層/発光層の2層構造、発光層/電子輸送層や正孔輸送層/発光層/電子輸送層の3層構造等が用いられる。正孔輸送層としては、正孔移動度が大きく、成膜性が良好で、透明であるものが好ましく、例えば、特開平4-129191号公報、特開平4-132189号公報、特開平4-255692号公報等に記載の有機化合物層を用いることができ、具体的には、ボルフィン、テトラフェニルボルフィン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサイド等のポリフィリン化合物、1,1-ビス〔4-(ジ-*p*-トリルアミノ)フェニル〕シクロヘキサン、4,4',4''-トリメチルトリフェニルアミン、N,N,N',N'',-テトラキス(P-トリル)-P-フェニレンジアミン、1-(N,N-ジ-*p*-トリルアミノ)ナフタリン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)-2-2'-ジメチルトリフェニル

5

ルメタン、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ-m-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N-フェニルカルバゾール等の芳香族三級アミン、4-ジ-P-トリルアミノスチルベン、4-(ジ-P-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-P-トリルアミノ)スチリル]スチルベン等のスチルベン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ボリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アニールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン系アニリン系共重合体、高分子オリゴマー、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポリ3-メチルチオフェン等のホール輸送材である。又、ポリカーボネート等の高分子中に低分子の正孔輸送材料を分散させた高分子分散系の正孔輸送層も用いてもよい。

【0014】発光層としては、可視領域に蛍光を有し成膜性が良い任意の蛍光体を用いることができる。例えば、特開平4-255692号公報に記載の、ベンジチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物等を挙げることができる。その代表としては、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*o*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアジアゾール、4, 4'-ビス(5, 7-*o*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*o*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2, 5-ビス[5- α , α -ジメチルベンジル]-2-ベンゾオキサゾル)チオフェン、2, 5-ビス[5, 7-ジ-*o*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾル]-3, 4-ジフェニルチオフェン; 2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾル)チオフェン、4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニン、5-メチル-2-[2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル)ビニル]ベンゾオキサゾリル、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト[1, 2-*d*]オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2, 2'-(*p*-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2-[2-(4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤等が挙げられる。前述の金属キレート化オキサノイドの例としては、トリス

6

(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ[*f*]-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン]等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエピンドリジオン等が挙げられる。スチルベンゼン系化合物としては、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-(3-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1, 4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)2-メチルベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)2-エチルベンゼン等が挙げられる。又、ジスチルピラジン誘導体も発光層に用いられ、その代表例としては、2, 5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2, 5-ビス(4-メトキシスチル)ピラジン、2, 5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン、2, 5-ビス[2-(1-ビレニン)ビニル]ピラジン等が挙げられる。更に、ナフタルイミド誘導体、ペリレン誘導体、スチリリアミン誘導体、あるいは、クマリン系誘導体、芳香族ジメチリディン誘導体、さらに特開平4-132189号公報に記載の発光層として、アントラセン、サリチル酸塩、ビレン、コロネン等もあげられる。

【0015】陰極としては、仕事関数の低い金属もしくは合金が用いられ、Al, In, Mg, Ti, Mg/Ag合金、Al-Li合金等が用いられる。更に陰極の上に蒸着やスパッタリング等もしくは塗布法により大気中の酸素や水分の影響を遮断するために、封止膜を設けてもよい。その材料としては、SiO₂, SiO₂, Al₂O₃等の無機酸化物、もしくは熱硬化性又は光硬化性の樹脂や封止効果のあるシラン系の高分子材料等が用いられる。正孔輸送層から陰極までは、一般的に透明基板上に抵抗加熱蒸着法、EB加熱蒸着法等の真空薄膜形成技術を用いて連続して膜形成されることが好ましい。

【0016】

【作用】この構成によって、有機薄膜EL素子における陽極の表面粗さの最大値R_{max}が50nm未満、又は、表面粗さの平均値R_aが5nm未満であることにより、陽極の表面が非常に平滑な面を有することができ、その上面に蒸着等により形成される数10nm程度の膜厚の有機化合物層が均一かつ空間的な空隙がなく密着性良く成膜することができる。従って、黒点の原因となる陽極と有機化合物層との界面の剥離減少が抑えられる。又、ピンホール等によるショートも無くなる。又、有機

薄膜E L素子における陽極の水に対する接触角が20度未満の表面状態を有するので、微小な付着物や油脂等の汚染がないため、有機化合物層との密着性が極めて良くなり、有機薄膜E L素子の黒点の数を減少させて、均一発光性を向上させることができる。又、有機薄膜E L素子における陽極の表面粗さの最大値R_{max}が50nm未満又は表面粗さの平均値R_aが5nm未満であり、かつ、陽極の水に対する接触角が20度未満の表面状態を有するので、陽極の表面が非常に平滑な面ができ、黒点の原因となる陽極と有機化合物層との界面の剥離減少、かつ、微小な付着物や油脂等の汚染防止のため、ピンホール等によるショートも無くなる。従って、発光輝度及び発光効率の向上やショートによる有機薄膜E L素子の破壊を防止し有機薄膜E L素子の耐久性及び信頼性を著しく向上できる。特に、高電圧駆動における発光による有機薄膜E L素子が結晶化等の変質を起こすことを抑制し、経時変化を極めて小さくすることができ、有機薄膜E L素子の耐久性、信頼性を向上させることができる。

【0017】

【実施例】以下本発明の一実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0018】（実施例1）図1は本発明の第1実施例における有機薄膜E L素子の要部断面図である。本実施例では、陽極と陰極との間の有機化合物層の構成として、正孔輸送層／発光層の2層型有機薄膜E L素子を例に示す。2は正孔輸送層、3は発光層、4は陰極、5は透明基板であるガラス基板である。これらは従来例と同様のものなので、同一の符号を付して説明を省略する。従来例と異なるのは、正孔輸送層に接する陽極6の表面の表面粗さの最大値R_{max}が50nm未満又は陽極の表面粗さの平均値R_aが5nm未満で、かつ、陽極の表面の水に対する接触角が20度未満である点である。

【0019】以上のように構成された本発明の第1実施例における有機薄膜E L素子について、以下その製造方法を説明する。陽極6としてITO、正孔輸送層2としてTPD、発光層3としてAlq₃、陰極4としてMg/Agの材料を用いた。又、各層の膜厚はITOが仕様によって変わるが、一般的に、ITOの膜厚が100～300nm、正孔輸送層2及び発光層3の膜厚は20～60nm、陰極4の膜厚は250nmである。まず、ガラス基板5上にスパッタリングによりITOを形成する。ガラス基板5をバターンニングするために王水により

エッチングを行い、ITOからなる陽極6を形成する。このITO付きのガラス基板5をオーカイト社製のPD-6（10wt%水溶液）で洗浄した後、純水洗浄を行い、アセトンによる超音波洗浄、最後に、プラズマアッシャー洗浄を行った。次に、このガラス基板5を抵抗加熱真空蒸着装置内の基板ホルダーにセットし、チャンバー内を1×10⁶Torr以下の真空度まで減圧した後、TPDを蒸着源とし、正孔輸送層2を膜厚が約50nmになるように蒸着形成した。このTPDの蒸着速度は、約0.3nm/secである。続いて、Alq₃を蒸着源とし、発光層3を膜厚が約50nmになるように蒸着形成した。この時、Alq₃の蒸着速度は、約0.2nm/secである。次に、MgとAgを蒸着源とし、抵抗加熱方式の真空蒸着により10：1の比でコントロールして共蒸着することにより、MgAg合金電極を膜厚が約250nmに成膜し陰極4を形成した。この時、MgAg合金電極におけるMgの蒸着速度は、約0.5nm/secである。

【0020】以上のように製造された本発明の第1実施例における有機薄膜E L素子は陽極6と陰極4の間に直流電界又は交流電界を印加することにより発光する。

【0021】（実験例1～7）次に、本発明の第1実施例における有機薄膜E L素子において、ガラス基板一上に積層した陽極6であるITO薄膜を有するITO基板の各種洗浄方法を検討し、その測定実験を行った。洗浄方法としては、実験例1として未洗浄のみ、実験例2としてアルコール洗浄、実験例3として実験例2に加えて超音波によるアセトン洗浄、実験例4として実験例3に加えてアセトンによる拭き上げ洗浄、実験例5として、例えば、オーカイト社製のSC-CLEANER（10wt%水溶液）による洗浄後、純水洗浄、実験例6として、PD-6（10wt%水溶液）による洗浄後、純水洗浄、実験例7として、PD-6（10wt%水溶液）で洗浄後、純水洗浄、更に、アセトンによる超音波洗浄、最後に、プラズマアッシャー洗浄を行った。測定項目として、洗浄後のITO表面の接触角を測定した。接触角は、基板に油脂やレジスト等の汚染物質やゴミ等の付着物があると水が濡れにくくなるので大きくなる傾向にある。逆に、汚染のない清浄な面では良く濡れる。洗浄方法の違いによる測定結果を（表1）に示す。

【0022】

【表1】

No	洗浄条件	接触角	均一発光性	黒点
1	未洗浄	80° 以上	××	多数測定不能
2	アルコール洗浄	45°	×	200以上
3	No2 +アセトン洗浄 (超音波)	25°	×	150~200
4	No3 +アセトンによる拭き上げ 洗浄	24°	×	100個未満
5	洗剤A+純水洗浄	20° 以上	△	100~150
6	洗剤B+純水洗浄	20° 未満	○	50~100
7	No6 +アセトン洗浄 (超音波) +プラズマアッシャー洗浄	測定不能	◎	50未満

【0023】この結果から明らかなように、ITO基板の表面の汚染等は有機薄膜EL素子の均一発光性に最も相関があることが判明した。すなわち、接触角が低下するにつれて、有機薄膜EL素子の均一発光性はより向上する。これに対して、黒点はもちろんITO基板の汚染度についても相関があるので、実験例4以降の条件ではかなり黒点の数が減っていることから、ITO基板上に残ったゴミやガラスの切り粉のような微小な付着物に対しても、相関が有ることが判明した。実験例4の条件では機械的にゴミ等を除去した結果、黒点は減少しているが発光の均一性は得られていない。この(表1)から、の均一発光性、黒点とも接触角が20度を境にして顕著な差が認められ、20度未満において、極めて優れた均一発光性及び黒点の減少を図ることができた。

【0024】以上のように本実施例によれば、洗剤の種類や洗浄方法により洗浄度の違いが出た場合、陽極の表面状態は各々違うが、接触角による尺度で規定することにより、有機薄膜EL素子の均一発光性及び黒点の数を減少させ、発光輝度特性の向上、ショートによる有機薄膜EL素子の破壊を防止し、有機薄膜EL素子の耐久性及び信頼性を向上できる。本発明の第1実施例の有機薄膜EL素子は、陽極の表面が水に対する接触角20度未満の表面状態を有することにより、素子の均一発光、黒点の発生低減を著しく改善することができた。

【0025】(実験例8) 実験例8として、洗浄方法を一定として、有機薄膜EL素子の陽極6であるITOの仕様を変えて、黒点の発生状態を測定比較した。洗浄方法としては、中性洗剤(オーカイト社製、PD-6を10wt%純水希釈)による超音波洗浄(60℃温水中)を行い、純水リンスによる水置換後、温アルコール中超音波洗浄、アセトンによる蒸気洗浄、プラズマアッシャー洗浄を行った。洗浄後の接触角の測定では水が基板に完全に濡れ、接触角の測定はできない状態であった。すなわち、ITO基板の表面状態を比較する上では、基板上の汚染を除去しなければ正確には評価できないため、上述の洗浄方法で基板の洗浄を行い、基板の評価を行うことにした。比較に用いたITO基板は下地となるガラス基板5の種類や成膜前の処理(研磨加工の有無、下地層となるSiO₂のコーティングの有無、もしくは研磨の

*精度やコーティング方法の違い等)により大きな差がでる。更に、ガラス基板5の上に、ITO薄膜を成膜する段階でも大きく分けてスパッタリング法とEB蒸着によるものや成膜時の基板温度や組成比等が違っているため、大きな違いが生じる。従って、一口にITO基板と言っても、各仕様によってその諸特性は大きな違いが出てくる。又、ITOが発光特性を左右することも知られており、特にその抵抗値や仕事関数の値は発光閾値電圧や低電圧駆動に大きく寄与する。ITOの成膜法としては、スパッタリング法やEB蒸着法があり、ターゲット材料や基板温度により成膜時の諸特性が変わってくる。一般的に、EB蒸着法の方が膜の粒径が粗く、又、In(インジウム)、Sn(錫)の比によっても抵抗値や仕事関数が変わってくる。本比較では、ITOの特性のうち、その表面粗さと有機薄膜EL素子の形成後の黒点について調べた。一般的には表面粗さを小さくするためには緻密なガラス基板を研磨し、SiO₂をコーティングした下地に、スパッタリングによりITOを形成すると平滑な表面が得られる傾向にある。ここで、表面粗さの測定はタリスステップ(ランクテラーボブソン社製)により行った。その測定方法としては、触針系が0.1μm、走査速度は×2000(5μm/cm)により行った。表面粗さの最大値R_{max}及び表面粗さの平均値R_aはタリスステップのデータをパーソナルコンピュータに取り込んでから算出した。データは、基板内の任意のポイントを数カ所走査し、各々の平均値を採用した。R_aとR_{max}は一般的に相関があり、R_aが小さいほどR_{max}も小さい傾向があるが、ITO薄膜の部分的な欠陥や粒の異常成長による突起があるため、平均的な粗さは小さいが部分的な突起部が多く見られるため、R_{max}が比較的大きな値になる場合もある。

【0026】以上のように実験された測定結果を図2を用いて説明する。図2は本発明の一実施例1における実験例8のITO薄膜の表面粗さの平均値R_aに対する黒点数の測定グラフである。黒点数は2mm×2mmの領域における目視による計測である。観察時の発光輝度は100cd/m²、倍率30倍の実体顕微鏡による黒点の計数を行った。この図2のグラフから判るように、R_aが5nmを境としてそれよりR_aが小さいと、極端に

黒点の数が減っている。又、グラフでは示されないが、 R_a が5nm未満の基板に現れる黒点自体の大きさは非常に小さく肉眼では観測しにくいほどの大きさを有していた。これに対して、 R_a が5nm以上のITO基板は R_a が大きくなるにつれて、黒点自体の大きさも大きくなる。但し、全ての黒点が大きいわけではなく、微小な黒点も存在し、 R_a が粗くなると大きな黒点がだんだんと増えていく傾向にある。このことから、基板の R_a が5nmを境として、顕著な効果が得られることが判る。黒点の発生原因は陽極だけの特性に起因するものではないと考えられるが、少なくとも5nm未満の領域では陽極と正孔輸送層との間の密着性については問題がなく、これを越えるとITO基板の粗さがかなり影響してることが推測される。

【0027】(実験例9)以下に実験例9として、本発明の一実施例の有機薄膜EL素子の陽極6の表面状態の違いによる発光輝度を測定した。実験例8では、有機薄膜EL素子の作成後黒点の数は R_a について相関があることが判ったが、有機薄膜EL素子の黒点の発生はその駆動電圧によっても挙動が異なる場合が認められる。アプリケーションによっては高輝度での駆動が求められる場合があり、高輝度駆動の場合でも黒点の発生が少なくなることが要求される。一例として、 $100\text{cd}/\text{m}^2$ で駆動した状態で黒点の数を計数し、それから、更に印加電圧を上げ、 $3000\text{cd}/\text{m}^2$ で駆動した場合、有機薄膜EL素子によっては黒点が増える現象が見られる。その増加の仕方は $100\text{cd}/\text{m}^2$ の時の黒点の多少にはあまり依存しない。従って、陽極の R_a とは直接的な関係がないと推定される。

【0028】以上のように実験された測定結果を図3乃至図5を用いて説明する。図3は本発明の一実施例における実験例9におけるITO薄膜の表面粗さの最大値 R_{max} と表面粗さの平均値 R_a の相関を示す相関グラフであり、図4は本発明の一実施例における実験例9のITO薄膜の表面粗さの平均値 R_a に対する黒点数の増加数のグラフであり、図5は本発明の一実施例における実験例9のITO薄膜の表面粗さの最大値 R_{max} に対する黒点数の増加数のグラフである。図3において、 R_a と R_{max} の相関について示すが、相関関係は弱く、ITOの膜質の違いから、突起や欠陥の発生状態が異なることを示している。図4において、 R_a と電圧印加後の黒点の増加は明確な相関が認められない。これに対して、図5から判るように、 R_{max} と電圧印加後の黒点の増加は明確な相関があり、さらに R_{max} が50nmを境にして急激に増える傾向にある。特に50nmを超えるものについては、通常黒点は微小な点として現れるものであるが、微小な領域がショートしたような大きな黒点が顕著に増加する。これは、基板内に通常の粗さと比べて大きな異常な突起や欠陥が存在するため、その部分により多くの電荷が集中しやすいことが推測される。

そのため、低電圧駆動時には、特に問題が生じないが、高電圧駆動を行う場合、その部分がショートや界面剥離を起こし易くなる。そのため、多少の R_a の違いによりはむしろ R_{max} の値が大きいほどその違いが生じやすい。実際に、 R_{max} の大きい基板ほど素子の破壊が起こる確率が高い。

【0029】

【発明の効果】以上のように本発明は、有機薄膜EL素子における陽極の表面粗さの最大値 R_{max} が50nm未満に、又、表面粗さの平均値 R_a が5nm未満に規定したことにより、陽極の表面が平滑になり、正孔輸送層との密着性が著しく良くなるとともに、黒点の発生を著しく抑制し、陽極と正孔輸送層とのエネルギー障壁が小さくなり、発光特性に優れた有機薄膜EL素子を実現することができる。又、陽極の水に対する接触角が20度未満の表面状態を有するように規定したので、陽極の表面状態が極めて清浄になり、正孔輸送層との密着性が著しく良くなるとともに、黒点の数を著しく減少させ、均一発光性を向上させ、発光特性に優れた有機薄膜EL素子を実現することができる。又、陽極の表面粗さの最大値 R_{max} が50nm未満又は表面粗さの平均値 R_a が5nm未満であり、かつ、陽極の水に対する接触角が20度未満の表面状態を有するので、陽極の表面が極めて清浄でかつ平滑な面が形成でき、黒点の原因となる陽極と有機化合物層との界面の剥離減少、かつ、微小な付着物や油脂等の汚染防止のため、ピンホール等によるショートを防止し、発光輝度及び発光効率の向上させ、耐久性及び信頼性に著しく優れた有機薄膜EL素子を実現することができる。特に、高電圧駆動による発光において、有機化合物層等が結晶化等の変質を起こすことを抑制し、連続駆動の経時変化を著しく改善でき、耐久性、信頼性に優れた有機薄膜EL素子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における有機薄膜EL素子の構成を示す要部断面図

【図2】本発明の一実施例1における実験例8のITO薄膜の表面粗さの平均値 R_a に対する黒点数の測定グラフ

【図3】本発明の一実施例における実験例9におけるITO薄膜の表面粗さの最大値 R_{max} と表面粗さの平均値 R_a の相関を示す相関グラフ

【図4】本発明の一実施例における実験例9のITO薄膜の表面粗さの平均値 R_a に対する黒点数の増加数のグラフ

【図5】本発明の一実施例における実験例9のITO薄膜の表面粗さの最大値 R_{max} に対する黒点数の増加数のグラフ

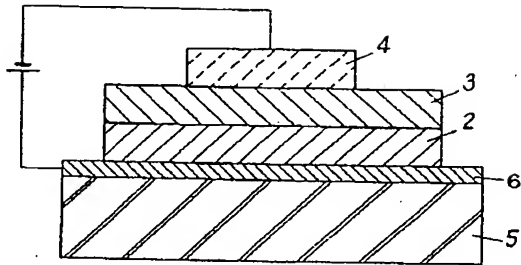
【図6】従来の有機薄膜EL素子の断面模式図

【符号の説明】

13

- 1, 6 陽極
2 正孔輸送層
3 発光層

【図1】

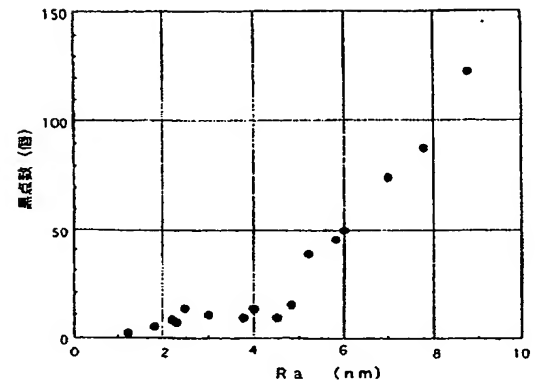


- 2 正孔輸送層
3 発光層
4 陰極
5 ガラス基板
6 陽極

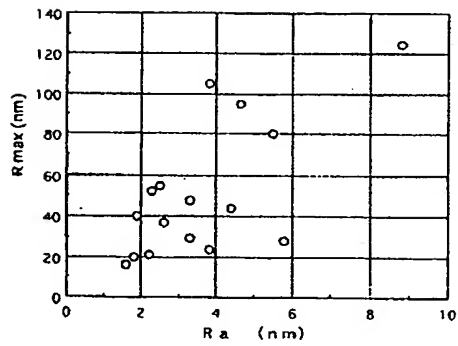
14

- 4 陰極
5 ガラス基板

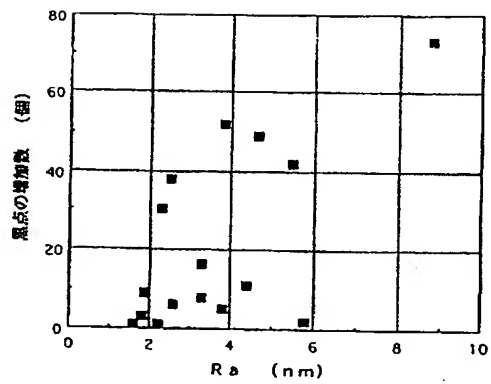
【図2】



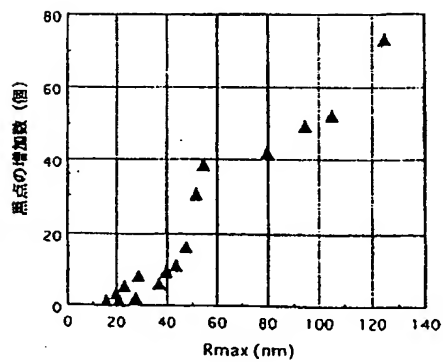
【図3】



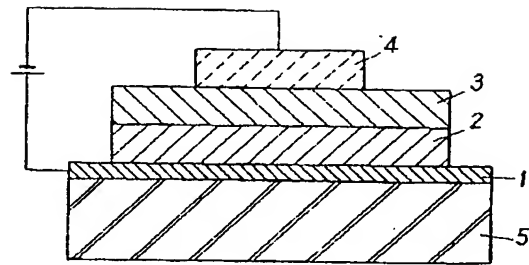
【図4】



【図5】



【図6】



- 1 陽極
- 2 正孔輸送層
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 ガラス基板